

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-348205

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B32B 7/02
B32B 27/28
B65D 65/40
// B29C 61/06
B29K 23:00
B29L 9:00

(21)Application number : 10-160611

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1998

(72)Inventor : SATO TEIICHI
YOSHINO MASAYUKI

(54) MULTI-LAYERED SHRINK FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a range of thickness manufacturable by one and the same die by providing a surface layer of a polyolefin resin, a layer containing a mixed resin, wherein an ethylene α -olefin copolymer and a high-pressure low-density polyethylene are mixed in a specified ratio, and a polypropylene resin layer.

SOLUTION: A multi-layered film is composed of a surface layer (A) of a polyolefin resin having a melting point of 120° C or lower, an ethylene α -olefin copolymer layer (B) and a polypropylene resin layer (C). The ethylene α -olefin copolymer of the layer (B) has a density of 0.860-0.935 g/cm³ and a melt flow rate of 0.2-5.0 g/10 min. at 190° C and under a load of 2.16 kgf. A high-pressure and low-density polyethylene has a melt flow rate of 0.1-5.0 g/10 min. at 190° C and under a load of 2.16 kgf. And a weight ratio of mixing of the ethylene α -olefin copolymer and the high-pressure and low-density polyethylene is a range of (75:25)-(95:5).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-348205

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶
B 3 2 B 27/32
7/02
27/28
B 6 5 D 65/40
// B 2 9 C 61/06

識別記号
1 0 3
1 0 6
1 0 1

F I
B 3 2 B 27/32
7/02
27/28

1 0 3
1 0 6
1 0 1
B 6 5 D 65/40 C
B 2 9 C 61/06

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-160611

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 9 日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 佐藤 禎一

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 吉野 正行

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 多層シュリンクフィルム

(57) 【要約】

【課題】 底シール性、低温収縮性等を維持しつつ、同一のダイで生産できる厚みの範囲の広い優れた多層フィルムの提供。

【解決手段】 120℃以下の融点を有するポリオレフィン系樹脂の表層(A)と、内層として特定の密度、メルトフローレート(MLI)を有するエチレン α -オレフィン共重合体および高圧法低密度ポリエチレンを75:25~95:5で混合してなる混合樹脂を含有する層(B)、及びポリプロピレン系樹脂層(C)を有する、少なくとも4層からなる多層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 120℃以下の融点を有するポリオレフィン系樹脂の表層(A)と、内層としてエチレン α -オレフィン共重合体層(B)、及びポリプロピレン系樹脂層(C)をそれぞれ少なくとも1層有する、少なくとも4層からなる多層フィルムにおいて、該層(B)がエチレン α -オレフィン共重合体と高圧法低密度ポリエチレン25~15重量%を混合したものであり、該エチレン α -オレフィン共重合体は密度が0.860~0.935g/cm³であって、190℃、荷重2.16kgfにおけるメルトフローレートが0.2~5.0g/10分であり、該高圧法低密度ポリエチレンは190℃、荷重2.16kgfにおけるメルトフローレートが0.1~5.0g/10分であり、かつ該エチレン α -オレフィン共重合体と該高圧法低密度ポリエチレンとの混合重量比が75:25~95:5であることを特徴とする多層シュリンクフィルム。

【請求項2】 上記層(A)のポリオレフィン系樹脂が、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体、密度が0.860~0.915g/cm³であるエチレン α -オレフィン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体であり、上記層(C)がポリプロピレン系樹脂50~90重量%と軟質ポリオレフィン系樹脂10~50重量%を混合したものであり、軟質ポリオレフィン系樹脂の示差走査型熱量計(DSC)測定による100℃以上の結晶融解熱量が60J/g以下である請求項1記載の多層シュリンクフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、包装材料として収縮(「シュリンク」と同義語として使用する。)包装に適した特性を有しており、主として食品包装の用途に使用される多層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、収縮包装フィルムは、その特徴として、被包装物の形状や大きさによらず、同時に複数個の製品を迅速かつタイトに包装することができる。また、得られた包装物は外観が美しく、ディスプレイ効果を発揮し、商品価値を高め、内容物を衛生的に保ち、視覚による品質管理が容易なことから食品、雑貨等の包装に使用されている。

【0003】かかる収縮包装には、フィルムに少し余裕をもたせて内容物を一次包装した後熱風等によりフィルムを熱収縮させる方法や従来のストレッチ包装のようにフィルムをある程度緊張状態で包装し、フィルムの端を被包装物の底部に折り込んで、この折り込み部でのフィルムの重なり部を熱板上で密着(この密着方法を以下、底シールと記す)させた後、同様に加熱収縮処理を施し

て局所的なフィルムのタルミやシワを除去する(以下、ストレッチシュリンクと記す)等の方法があり、いずれもタイトで美しい仕上がりが得られる。

【0004】これらの用途のフィルムに必要な特性としては、まずシール性、特にストレッチシュリンクにあつては、底シール性が重要であり、通常底シール温度範囲の広いものが要求される。ここで底シール温度範囲とは、適正に底シール可能なシール温度範囲をいい、範囲の広いことが大切となる。底シール温度範囲を外れると様々なトラブルを生じる。その具体例を挙げると、例えば底シール温度が低すぎると密着(ここでは表面層の溶融による熱接着も含む)せず、また一見密着しているようでも熱収縮時に容易に密着部が剥がれてしまい、取り扱い中(例えば、輸送中)に密着部が剥がれてしまう等のトラブルを生じる。一方、底シール温度が高すぎるとフィルムに穴が開いたり、フィルムが白化してしまう等のトラブルを生じる。

【0005】また、収縮包装フィルムには低温収縮性も要求される。これは一般に被包装物が熱を嫌う場合が多いためである。収縮包装フィルムに要求される他の特性としては、耐引き裂き性や耐突き破れ性および落錘衝撃強度等の機械的強度、透明性、光沢、防曇性があり、さらに包装後のフィルムに加わる種々の変形に対して生じる歪み(輸送中の振動、段積みされた時に下段の包装物に加わる荷重や、環境温度の変化等による内容物の変形、および指で押したりした場合等により生じるフィルムのタルミやシワ、さらには局所的な凹み)が速やかに回復する変形回復性、また包装時においては内容物の温度に影響されない安定した包装仕上がりを発揮する性能等があり、これらを総合的に満たすフィルムが強く望まれていた。

【0006】そして、この要望を満たすフィルムとして、特開平8-80565号公報には、エチレン系共重合体樹脂からなる表層と、内部層に特定のエチレン α -オレフィン共重合体層と、特定のポリプロピレン樹脂層とを含む4層以上の多層フィルムであつて、特定の熱収縮特性を有するフィルムが開示されている。このフィルムは延伸安定性に優れ、薄肉でも耐引き裂き性や耐突き破れ性、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、低温収縮性や透明性を兼ね備えたフィルムであり、更にヒートシール性、特にストレッチシュリンク包装における底シール性、およびシール部の仕上がりが収縮包装後においても極めて良好であり、包装仕上がりの良さと優れた変形回復性に加え、容易に防曇性を発揮することが可能なため、包装用フィルム、特に収縮包装用フィルムとしては従来にはない極めて総合的にバランスのとれた高性能なフィルムである。

【0007】上記フィルムの製法は、該公報に記載してある通り、公知の数々の方法を採用しうるが、中でも一般にダブルバブル法乃至チューブラー法と呼ばれる方法

で作られている。これは各層を構成する樹脂をそれぞれの押出機で熔融して、多層の環状ダイで共押し急冷固化して延伸用原反を得た後、この原反を加熱して配向を付与するのに適当な温度条件下で中空のバブルを形成して延伸を行うものである。

【0008】しかしながら収縮包装の対象となる被包装物は形状、大きさ、重量が様々であり、その包装用フィルムはその対象によって厚みを変えて使用されている。すなわち被包装物が鋭い突起等を有していたり、大型であったり、重量物である場合には、大きな機械的強度が要求されるので、フィルムを厚くしたり、逆に被包装物がなめらかな形状で小型で軽量である場合には、要求される機械的強度が小さいので、コスト、省資源、省エネルギー、廃棄物削減の点からフィルムを薄くしたりしている。このように、同一の構成でなるフィルムであっても、用途に応じて厚みが異なる商品を描えることが求められ、例えば、特開平 8-80565 号公報記載のフィルムにおいては、その厚みは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、より好ましい範囲で $7 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、最大/最小の厚み比はより好ましい範囲で約 6 とされている。

【0009】一般に、延伸フィルムの製法においてフィルムの厚みを変更するには、フィルムの物性を保持するために、延伸倍率を変えないで延伸用原反の厚みを変更する方法をとるのである。ところが、該公報のフィルムの場合、同一の環状ダイで成形できる延伸用原反は、最大/最小の厚み比が約 2 と狭いのである。この範囲より薄い方に外れるとドローレゾナンスによる原反の厚み変動が生じ、厚い方に外れると以降の延伸工程で延伸が不安定になるなどの問題があり、厚みを自由に変えられない状況がある。

【0010】ドローレゾナンスとは、一般に合成繊維の熔融紡糸工程において、周期的な持続振動により紡出された糸条の断面積が変動し、いわゆる糸斑が発生する現象を指す。そしてドローレゾナンスは、ドラフト比（巻き取り速度とノズル点での線速度の比）が大きくなれば糸条の断面積の変動の振幅および周期がより大きくなることが知られている。この現象は上記延伸用原反を得る工程においても発生し、該公報のフィルムではドラフト比がおおよそ 12 を越えると延伸用原反厚みの変動が品質上問題となる程度まで大きくなるのである。すなわち、以降の延伸工程で、例えば延伸開始点の変動や延伸斑等の延伸不安定現象を引き起こし、結果として得られるフィルムの品質が大きくバラツクなどとして実用上問題となるのである。なお、ここでドラフト比は本来、冷却固化後の延伸用原反の搬送速度（ V ）とダイ出口部での樹脂の線速度（ V_o ）の比（ V/V_o ）で表されるが、本発明においては便宜上ダイ出口部流路の断面積（ S_o ）と冷却固化後の延伸用原反の断面積（ S ）の比（ S_o/S ）で表している。（以下同様である）。

【0011】また、該公報のフィルムではドラフト比が

おおよそ 6 以下となると以降の延伸工程において延伸不安定となり、これは熔融した樹脂がダイより出た後冷却固化されるまでの伸張により発生する樹脂の分子の配向が、延伸工程で微妙に影響するからである。従って、同一の環状ダイで成形できる延伸用原反は、ドラフト比が約 6～12 の範囲であり、その最大/最小の厚み比は約 2 となる。

【0012】そこで、該公報のフィルムにおいて、より好ましい厚み範囲である $7 \sim 40 \mu\text{m}$ のフィルムを全て作り分けるためだけでも、3種類の環状ダイが必要となり、生産するフィルムの厚みに合わせてダイの交換が避けられないのである。このダイの交換作業には多大な労力と時間が必要であり、フィルムの生産性を大きく下げることとなるのである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題を解決し、上記特開平 8-80565 号公報の熱収縮包装用フィルムが有する優れた性能を維持しつつ、同一のダイで生産できる厚みの範囲の広い優れた多層フィルムを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討した結果、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は下記の通りである。

1) 120°C 以下の融点を有するポリオレフィン系樹脂の表層（A）と、内層としてエチレン α -オレフィン共重合体層（B）、及びポリプロピレン系樹脂層（C）をそれぞれ少なくとも 1 層有する、少なくとも 4 層からなる多層フィルムにおいて、該層（B）がエチレン α -オレフィン共重合体と高圧法低密度ポリエチレン 25～15 重量%を混合したものであり、該エチレン α -オレフィン共重合体は密度が $0.860 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ であって、 190°C 、荷重 2.16 kgf におけるメルトフローレートが $0.2 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、該高圧法低密度ポリエチレンは 190°C 、荷重 2.16 kgf におけるメルトフローレートが $0.1 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ であり、かつ該エチレン α -オレフィン共重合体と該高圧法低密度ポリエチレンとの混合重量比が 75:25～95:5 であることを特徴とする多層シュリンクフィルム。

【0015】2) 上記層（A）のポリオレフィン系樹脂が、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体、密度が $0.860 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ であるエチレン α -オレフィン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の共重合体であり、上記層（C）がポリプロピレン系樹脂 50～90 重量%と軟質ポリオレフィン系樹脂 10～50 重量%を混合したものであり、軟質ポリオレフィン系樹脂の示差走査型熱量計（DSC）測定による 100°C 以上の結晶融

解熱量が60 J/g以下である上記1)の多層シュリンクフィルム。以下、本発明につき詳細に説明する。

【0016】本発明が従来技術と相違するところは、従来技術が層(B)にエチレン α -オレフィン共重合体を使用しているのに対し、本発明は層(B)に特定のエチレン α -オレフィン共重合体と特定の高圧法低密度ポリエチレンを特定の割合で混合した樹脂を使用することである。そして、その役割は、同一のダイによって生産可能な厚みの範囲が広い優れた多層フィルムを提供することである。

【0017】まず、本発明のフィルムの表層(A)は、120℃以下の融点を有するポリオレフィン系樹脂からなる。本発明におけるポリオレフィン系樹脂とは、樹脂の主鎖骨格がオレフィンの重合体からなるものであり、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、またこれら樹脂を酸変性等により改質したもの、アイオノマー樹脂、石油樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸エステル共重合体等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂の融点が120℃以下である理由は、良好に底シールできるようにフィルムの底シール温度範囲を充分広くするためである。ポリオレフィン系樹脂の融点が120℃を超えると、フィルムの底シール温度範囲の下限が著しく上昇することにより、底シールが困難となるレベルまで底シール温度範囲が狭くなる。該樹脂の融点の下限は、特に限定されるのではないが、一般的に70℃である。本発明でいう融点は、示差走査型熱量計(以下DSCと略す)によって得られる融解熱曲線の最も高いピークを示す温度である。またDSCによる融解熱曲線の測定は、パーキンエルマー社製示差走査型熱量計DSC-7を用いて、樹脂(8~10mg)を200℃において30分保持後降温速度10℃/分で0℃まで降温し、0℃で1分間保持後昇温速度10℃/分で200℃まで昇温して行なっている。

【0018】層(A)に使用するポリオレフィン系樹脂は、より好ましくはエチレン-酢酸ビニル共重合体や、エチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸共重合体や、エチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸エステル共重合体や、密度が0.860~0.915 g/cm³であるエチレン α -オレフィン共重合体等から選ばれる少なくとも1種の共重合体樹脂である。以上の樹脂を使用することにより、より優れた透明性、光沢を有したフィルムを提供することができる。

【0019】本発明の層(A)に使用し得る上記エチレン-酢酸ビニル共重合体は、エチレンと酢酸ビニルを共重合した樹脂であり、これを部分的にケン化したものでもよく、さらにその他の成分を加えた3成分以上の多元共重合体であってもよい。また、上記エチレン-酢酸ビ

ニル共重合体は、酢酸ビニル基含有量が5~26重量%のものが、べたつき現象の発生を防ぎ、透明性のより優れたフィルムとするためにより好ましい。酢酸ビニル基含有量が5重量%未満であるとフィルムの透明性がやや悪いことがある。一方、酢酸ビニル基含有量が26重量%を越えるとべたつき現象が生じて包装作業時にトラブルが発生しやすくなることがある。さらに好ましい酢酸ビニル基含有量は、7~20重量%である。また、190℃、荷重2.16 kgfにおけるメルトフローレート(以下、MFRともいう)は0.3~10 g/10分のものが、押出成型時の押出動力上昇の問題を防ぐと共に、ホットタック性等のシール強度のより優れたフィルムとするためにより好ましい。MFRが0.3 g/10分未満では、押出成型時の押出動力が上昇する等の押出加工性に問題が生じる場合がある。一方、MFRが10 g/10分を越えると、ホットタック性等のシール強度が低下する場合がある。さらに好ましいMFRの範囲は0.5~6 g/10分である。なお、本発明でいうMFRとは、JIS-K-7210に従って測定される該条件での値である。

【0020】本発明の層(A)に使用し得る上記エチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸共重合体には、例えばエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、これらのカルボン酸基の少なくとも一部分をアイオノマー化したもの等が挙げられる。また、上記エチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸エステル共重合体の例としてはエチレン-アクリル酸エステル(メチル、エチル、プロピル、ブチル等のC1~C8のアルコールの成分より選ばれる)共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル(メチル、エチル、プロピル、ブチル等のC1~C8のアルコールの成分より選ばれる)共重合体、これらを部分的にケン化したもの等が挙げられる。

【0021】また、上記エチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸共重合体又はエチレン-脂肪酸不飽和カルボン酸エステル共重合体は、これらの共重合体のカルボン酸またはカルボン酸エステル基の含有量は3~35重量%が、べたつき現象を防ぎ、透明性の優れたフィルムとするためにより好ましい。含有量が3重量%未満であるとフィルムの透明性がやや悪いことがある。一方、含有量が35重量%を越えるとべたつき現象が生じて包装作業時にトラブルが発生しやすくなることがある。また、そのMFR(190℃、2.16 kgf)は0.3~10 g/10分が、押出成型時の押出動力上昇の問題を防ぐと共に、ホットタック性等のシール強度の優れたフィルムとするためにより好ましい。MFRが0.3 g/10分未満では、押出成型時の押出動力が上昇する等の押出加工性に問題が生じる場合がある。一方、MFRが10 g/10分を越えると、ホットタック性等のシール強度が低下する場合がある。さらに好ましいMFRの範囲は0.5~6 g/10分である。

【0022】これらは、さらにその他の成分を加えた3成分以上の多元共重合体（例えば、エチレンと脂肪族不飽和カルボン酸および同エステルより自由に選ばれる3元以上の共重合体等あるいは変性されたもの）であつてもよい。本発明の層（A）に使用し得る上記エチレン α -オレフィン共重合体としては線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン（VLDPE、ULDPEと呼ばれるもの）等があり、これらはエチレンとプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数が3〜18の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種類の単量体との共重合体である。これには、チーグラー触媒等の従来のマルチサイト触媒を用いて得られた重合体の他に、メタロセン系触媒等のシングルサイト触媒を用いて得られた、分子量分布が従来の方法で重合されたものよりシャープな重合体（例えば、重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n で表される値が1.5〜3.5のもの、より好ましくは1.5〜3.0のもの）、あるいは両者を混合したものでもよく、これらから少なくとも1種が用いられる。

【0023】上記シングルサイト触媒で重合されたエチレン α -オレフィン共重合体には、上記 α -オレフィンに加え、極性基を有する単量体やスチレン系モノマー等のその他の単量体が共重合されたものであつても良い。エチレン α -オレフィン共重合体の密度は、べたつき現象や臭いの発生といった食品衛生上の問題を防ぎ、底シール性が優れたフィルムとするためには、0.860〜0.915 g/cm³がより好ましい。密度が0.860 g/cm³未満であると、樹脂中の低分子量成分が多くなるためべたつき現象が生じ包装作業時にトラブルが発生する他、該低分子量成分の溶出や、該低分子量成分による臭いの発生といった食品衛生上の問題が発生する場合があり、一方、密度が0.915 g/cm³を越えると、底シール性が悪化してしまう場合がある。さらに好ましい密度の範囲は0.880〜0.910 g/cm³、さらにより好ましくは0.885〜0.905 g/cm³である。

【0024】また、上記エチレン α -オレフィン共重合体は、190℃、荷重2.16 kgfにおけるMFRが0.5〜10 g/10分であることが、押出成型時の押出動力上昇の問題を防ぐと共に、延伸製膜安定性により優れたフィルムとするために好ましい。MFRが0.5 g/10分未満では、押出成形時の押出動力が上昇する等の熔融加工性に問題が生じる場合がある。一方、MFRが10 g/10分を越えると、延伸製膜安定性が低下する場合がある。さらに好ましいMFRの範囲は0.7〜4 g/10分である。本発明のフィルムにおいては、内層の少なくとも1層として、特定のエチレン α -オレフィン共重合体と特定の高压法低密度ポリエチレンを特定の割合で混合した樹脂を使用することが重要

である。

【0025】本発明のフィルムにおいて、層（B）は、フィルムに収縮性と機械的強度、変形回復性を付与する役割を担っている。そして、特定されたエチレン α -オレフィン共重合体に特定された高压法低密度ポリエチレンを特定された量混合することにより、上記の優れた特性を損なうことなく、エチレン α -オレフィン共重合体を単独で用いた場合に比べ、延伸用原反成形工程においてドローレゾナンスが発生しない限界のドラフト比が約2.5以下と、従来の約1.2以下に対して2倍以上まで大幅に拡大できたのである。そして、さらに延伸工程における延伸安定性が良好であるドラフト比が約4以上と、従来の約6以上に対して約2/3まで小さくできたことで、適正なドラフト比の範囲が約4〜2.5と、従来の約6〜1.2に比べ大幅に改良できたのである。これにより、同一の環状ダイで成形できる延伸用原反厚みの最大と最小の比、さらには生産できるフィルム厚みの最大と最小の比を、従来の約2から約6以上と大幅に拡大でき、例えばフィルム厚みのより好ましい範囲である7〜40 μ m全てを同一のダイで生産可能になり、多大な労力と時間を要するダイ交換作業を大幅に減らすことができ、生産性が格段に向上した優れたフィルムを提供するに至ったのである。

【0026】本発明のフィルムの層（B）に使用するエチレン α -オレフィン共重合体としては、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン（VLDPE、ULDPEと呼ばれるもの）等があり、これらはエチレンとプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数が3〜18の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種類の単量体との共重合体であるが、引き裂き強度や突き刺し強度、落錐衝撃強度等の機械的強度および延伸性の点から、 α -オレフィンとしては4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1がより好ましい。これには、チーグラー触媒等の従来のマルチサイト触媒を用いて得られた重合体の他に、メタロセン系触媒等のシングルサイト触媒を用いて得られた、分子量分布が従来の方法で重合されたものよりシャープな重合体（例えば、重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n で表される値が1.5〜3.5のもの、より好ましくは1.5〜3.0のもの）、あるいは両者を混合したものでもよく、これらから少なくとも1種が用いられる。上記シングルサイト触媒で重合されたエチレン α -オレフィン共重合体には、上記 α -オレフィンに加え、極性基を有する単量体やスチレン系モノマー等のその他の単量体が共重合されたものであつても良い。

【0027】層（B）に使用する上記エチレン α -オレフィン共重合体の密度は0.860〜0.935 g/cm³である。密度が0.860〜0.935 g/cm³である理由は、フィルムの延伸性を良好とすると共に、

10

20

30

40

50

透明性、収縮後の変形回復性、底シール性が優れたフィルムとするためである。密度が 0.935 g/cm^3 を越えると透明性が低下したり、延伸性（特に、低温延伸性）が低下する他、収縮後の透明性が悪化する。一方、密度が 0.860 g/cm^3 未満であると、収縮後の変形回復性が低下する他、底シール温度範囲が狭くなる。エチレン α -オレフィン共重合体のより好ましい密度は、 $0.870\sim 0.930\text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.900\sim 0.925\text{ g/cm}^3$ である。本発明という密度とは、JIS-K-7112に従って測定される 23°C の値である。また、エチレン α -オレフィン共重合体の 190°C 、荷重 2.16 kgf におけるMFRは $0.2\sim 5.0\text{ g/10分}$ である。MFRが $0.2\sim 5.0\text{ g/10分}$ である理由は、押出成形時の押出動力上昇の問題や押し出された原反の表面平滑性低下の問題を防ぎ、フィルムの延伸性を良好とすると共に、引き裂き強度、突き刺し強度等の機械的特性が優れたフィルムとするためである。MFRが 0.2 g/10分 未満では、押出成形時の押出動力が上昇する問題点と、押し出された原反の表面平滑性が低下する問題点が生ずる。一方、MFRが 5.0 g/10分 を越える場合は、延伸そのものが困難になるか、延伸の安定性が低下する。また、フィルムが得られても引き裂き強度、突き刺し強度等の機械的特性に劣るものしか得られない。より好ましいMFRの範囲は、 $0.3\sim 4.0\text{ g/10分}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 3.0\text{ g/10分}$ である。

【0028】本発明のフィルムにおいて、高圧法低密度ポリエチレンとは、一般にエチレンを高圧下で重合した分岐度の高いポリエチレンで、密度が $0.910\sim 0.930\text{ g/cm}^3$ のものを指す。層(B)に使用する高圧法低密度ポリエチレンの 190°C 、荷重 2.16 kgf におけるMFRは $0.1\sim 5.0\text{ g/10分}$ である。MFRが $0.1\sim 5.0\text{ g/10分}$ である理由は、押出成形時の押出動力上昇の問題や押し出された原反の表面平滑性低下の問題を防ぎ、同一のダイで生産できるフィルムの厚みの範囲を拡大すると共に、引き裂き強度や変形回復性が優れたフィルムとするためである。MFRが 0.1 g/10分 未満では、押出成形時の押出動力が上昇したり、押し出された原反の表面平滑性が低下する場合がある。また、MFRが 5.0 g/10分 を越える場合は、同一のダイで生産できるフィルムの厚みの範囲を拡大する効果が極端に低下する他、引き裂き強度や変形回復性に乏しいフィルムとなる場合がある。好ましいMFRの範囲は、 $0.2\sim 3.0\text{ g/10分}$ である。

【0029】層(B)におけるエチレン α -オレフィン共重合体と高圧法低密度ポリエチレンの混合比は $75:25\sim 95:5$ である。混合比が $75:25\sim 95:5$ である理由は、同一のダイで生産できるフィルムの厚みの範囲を拡大すると共に、機械的強度や変形回復性が優れたフィルムとするためである。高圧法低密度ポリエチ

レンの混合量がこの範囲より少ないと、同一のダイで生産できるフィルムの厚みの範囲を拡大する効果が大幅に低下してしまう。一方、高圧法低密度ポリエチレンの混合量がこの範囲より多いと、フィルムの機械的強度が不充分となると共に、収縮包装後に実用上十分な変形回復性を与えにくくなる場合がある。

【0030】本発明のフィルムの層(C)に使用するポリプロピレン系樹脂としては、ホモのポリプロピレン、プロピレン含有量が70重量%以上のプロピレンと他の α -オレフィン（エチレンの他、炭素数4～8のもの）の1種または2種以上との共重合体等が挙げられ、これには、チーグラー・ナック触媒のような従来の触媒を用いて重合されたもの以外に、メタロセン系触媒等で重合された分子量分布が狭い（通常、重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n で4以下のもの）シンジオタクチックポリプロピレンやアイソタクチックポリプロピレン等も含まれ、さらにポリプロピレン系樹脂に50重量%までの高濃度のゴム成分を均一微分散したものでよく、これらのうち少なくとも1種が用いられる。

【0031】本発明のフィルムの層(C)は、ポリプロピレン系樹脂50～90重量%と軟質ポリオレフィン系樹脂10～50重量%の混合樹脂からなることがより好ましい。層(C)に使用する軟質ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリブテン-1系樹脂、ブテン-1とエチレン及びプロピレンとの三元共重合体、低分子量ポリブテン樹脂とポリプロピレン系樹脂の混合樹脂等があるが、好適にはポリブテン-1系樹脂が挙げられる。上記のポリブテン-1系樹脂としては、ホモのポリブテン-1、ブテン-1含有量が70重量%以上のブテン-1とエチレンないしプロピレンとの共重合体为好適に用いられる。該軟質ポリオレフィン系樹脂は、DSCによる融解熱曲線測定において 100°C 以上の結晶融解熱量が 60 J/g 以下の値を有するものである。これには、非結晶性の樹脂で、DSCによる融解熱曲線測定においてピークを示さず結晶融解熱量が 0 J/g の値となるものも含む。層(C)中のポリプロピレン系樹脂の含有量が50～90重量%であり、軟質ポリオレフィン系樹脂の含有量が10～50重量%であることが好ましい理由は、ポリプロピレン系樹脂の実用的な耐熱性や透明性を低下させることなく、収縮フィルムの弾性率の調整や引き裂き強度、突き刺し強度、落錐衝撃強度等の機械的強度の改良、さらには収縮包装後の変形回復性を改良するためである。

【0032】層(C)中のポリプロピレン系樹脂の含有量が50重量%未満となると、フィルムの耐熱性が低下するため、ヒートシール性、特に底シール温度範囲が狭まり、また、フィルムの腰が低下する場合があり、包装作業性が悪化してしまう場合がある。軟質ポリオレフィン系樹脂の含有量が10重量%未満となると、上記機械的特性や、収縮包装後の変形回復性の改良効果が得にく

いことがある。ポリプロピレン系樹脂の含有量が90重量%を越えると、軟質ポリオレフィン系樹脂の含有量が10重量%未満となるため、機械的特性や、収縮包装後の変形回復性の改良効果が得にくいことがある。また、軟質ポリオレフィン系樹脂の含有量が50重量%を越えると、ポリプロピレン系樹脂の含有量が50重量%未満となり、フィルムの耐熱性が低下するため、ヒートシール性、特に底シール温度範囲が狭まり、また、フィルムの腰が低下する場合があります、包装作業性が悪化してしまうことがある。

【0033】本発明のフィルムにおいて、層(C)に使用する上記ポリプロピレン系樹脂は、230℃、荷重2.16kgfにおけるMFRが0.1~10g/10分であることが、押出成型時の押出動力上昇の問題を防ぐと共に、延伸製膜安定性に優れ、機械的強度や変形回復性により優れたフィルムとするために好ましい。MFRが0.1g/10分未満では、押出成型時の押出動力が上昇したり、押し出された原反の表面平滑性が低下する場合がある。一方、MFRが10g/10分を越える場合は、延伸の安定性が低下して偏肉の大きなフィルムになってしまったり、引き裂き強度、突き刺し強度、落錐衝撃強度等の機械的特性が低下したり、収縮包装後の変形回復性が劣る場合がある。さらに好ましいMFRの範囲は0.5~6g/10分である。

【0034】本発明においては全層に占める各層の厚み比率が、表層(A)が両面合わせて10~60%、層(B)が15~80%、層(C)が10~60%がより好ましい。層(A)の比率が10%未満であると、防曇性やシール強度が低下する場合がある。一方、60%を越えると引き裂き強度や突き刺し強度、落錐衝撃強度等の機械的強度が低下する場合がある。また、層(B)の比率が15%未満であると、延伸性が低下したり、機械的強度や収縮後の変形回復性が大幅に劣化する場合がある。一方、80%を越えると、得られたフィルムの収縮力が強くなり過ぎる傾向にあり、シール作業時にシール部を含めてその周辺が極端に収縮したりして、包装仕上りを極端に悪くしたり、シール方法が底シールによる場合には収縮時にシール部が剥がれてしまったりすることがある。また、層(C)の比率が10%未満であると、底シール温度範囲が狭くなる場合がある。一方、層(C)の比率が60%を越えると、延伸性が低下したり、延伸温度の上昇をもたらして結果として低温収縮性が失われることがあるほか、他の層の取り得る層比率が低下し、防曇性やシール性、引き裂き強度等の機械的強度、収縮後の変形回復性等が不十分となる場合がある。ただし、層(C)の比率が10%以上であっても、該層の厚みそのものが0.5μm以上でないと担っている役割が充分発揮できにくい場合もあるため、より好ましくは層(C)の厚みの下限は0.5μmである。全層に占める層(A)のより好ましい厚み比率は、15~50

%、さらに好ましくは20~40%である。また、層(B)のより好ましい層比率は、20~70%、さらに好ましくは25~60%である。同様に、層(C)のより好ましい層比率は、15~50%、さらに好ましくは20~40%である。

【0035】本発明のフィルムは、表層を形成する層(A)および内層である層(B)、層(C)の合計少なくとも4層から構成されるが、層の配置としては、例えば4層の場合：A/B/C/A、5層の場合：A/C/B/C/A、A/B/C/B/A、A/B/A/C/A等、7層の場合：A/C/B/A/B/C/A、A/C/A/B/A/C/A、A/C/B/C/A/C/A、A/B/A/C/A/C/A、A/B/A/B/A/C/A、A/B/C/A/B/C/A、A/B/C/B/A/C/A、A/C/B/C/B/C/A、A/B/C/B/C/B/A等が挙げられる。他に、6層、8層およびそれ以上の場合も含むものとする。

【0036】層(A)または層(B)または層(C)をそれぞれ2層以上有する場合は、それらの層を構成する樹脂は、それぞれ同一であっても、また異なってもよい。また、層(A)はそれぞれ単量体成分が同一または異なる樹脂の多層、例えばA1/A2等であってもよく、層(B)または層(C)についても同様である。また、本発明のフィルムには、その本来の特性を損なわない範囲で、更に内層として、本発明の(A)、(B)、(C)の各層に使用可能な樹脂の他、公知の熱可塑性樹脂で構成される別の層を配してもよい。この追加される層には、回収層として、フィルム各層に使用されている樹脂からなる混合組成物層も含まれる。

【0037】層(A)には、その本来の特性を損なわない範囲内で必要に応じて別の樹脂を混合してもよく、混合する樹脂の例として、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、アイオノマー樹脂、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、上記のエチレンα-オレフィン共重合体とは異なるX線法による結晶化度が30%以下のα-オレフィン共重合体よりなる軟質樹脂、遷移金属触媒によって重合された高分岐度エチレンポリマー(分岐度：5~110基/1000炭素)、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、スチレン-共役ジエン共重合体(ブロック、ランダム)および該ブロック共重合体の少なくとも一部を水添したもの、またこれら樹脂を酸変性等により改質したもの、結晶性1、2-ポリブタジエンの他、前述の石油樹脂等が挙げられ、これらは50重量%を上回らない範囲で、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下で適宜使用してもよい。

【0038】層(B)は、一般にエチレンα-オレフィン共重合体と高圧法低密度ポリエチレンの混合樹脂を50重量%以上含有するものであり、その本来の特性を損なわない範囲で、他の1種又は2種以上の樹脂を含有し

てもよい。エチレン α -オレフィン共重合体と高压法低密度ポリエチレンの混合樹脂含有量は、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。混合するその他の樹脂の例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびその部分ケン化物、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体、アイオノマー樹脂、遷移金属触媒によって重合された高分岐度エチレンポリマー（分岐度：5～110基/1000炭素）、スチレン-共役ジエン共重合体（ブロック、ランダム）および該ブロック共重合体の少なくとも一部を水添したもの、またこれら樹脂を酸変性等により改質したもの、結晶性1, 2-ポリブタジエン、ポリブテン-1系樹脂、水添ポリジシクロペンタジエン、水添ポリテルペン等の石油樹脂等が挙げられるが、該（B）層以外の層に実際に使用される樹脂そのものも含まれる。

【0039】層（C）には上記したポリプロピレン系樹脂や軟質ポリオレフィン系樹脂の他に、機械的強度や耐熱性等に支障のない範囲で、他の1種又は2種以上の樹脂を40重量%未満含有してもよい。混合するその他の樹脂の例としては、前述した層（B）に対して例示したものに加えて、低压法高密度ポリエチレン、エチレン α -オレフィン共重合体、そして層（C）以外の層に実際に使用される樹脂そのものが挙げられる。

【0040】本発明のフィルムは、特に食品包装用途に用いられる場合は、少なくとも層（A）の1つが、防曇剤を0.1～5重量%（添加する層に対する重量%）含有することがより好ましい。0.1重量%未満では防曇効果が不十分であり、5重量%を越えるとオーバーブリードにより被包装物を汚染したり、場合によってはシール性を低下させる原因となることもある。さらに好ましい含有量は0.3～4重量%である。使用される防曇剤の例としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸コハク酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン-グリセリン系縮合脂肪酸エステル、ソルビタン-ジグリセリン系縮合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステルなどの多価アルコール部分脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどのエチレンオキサイド付加物、さらにソルビトールにプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを付加した後にエステル化して得られるソルビトール誘導体、アルキルアミン、アルキルアミド、アルキルエタノールアミン、脂肪酸ジエタノールアミドなどのアミン、アミド類およびそれらのエチレンオキサイド付加物、ポリアルキレングリコール、さらに公知の防曇剤があり、これらの少なくとも1

種または2種以上を併用して用いられる。上記防曇剤は、押出の際に表層樹脂に練り込む他に、適当量をコーティング法でフィルム表面に保有させてもよい。

【0041】さらに、本発明の（A）、（B）、（C）の各層は、それぞれその本来の特性を損なわない範囲で、可塑剤、酸化防止剤、界面活性剤、着色剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、無機フィラー等を含んでもよく、また本発明のフィルムの表面の片面あるいは両面が、防曇性、帯電防止性、滑性および密着性等を付与するために、コーティング処理が施されてもよい。コーティングに用いられる処理剤としては、既に記述した各種防曇剤の他、ショ糖エステル、各種シリコンエマルジョン、シリコンオイル、グラニジン誘導体、含リン酸陰イオン活性剤、スルホン酸塩誘導体、第4アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリン誘導体、ポリビニルアルコール、アクリル酸系の親水性ポリマー、ピロリジウム環を主鎖に有するポリマー、さらにはシリカゾル、アルミナゾル等の他、ミネラルオイル、液状ポリブテン、上記に含まれない油脂類、他に粘性液体（100センチポイズ以上）等、さらに各種処理剤があり、これらの少なくとも1つまたは2つ以上を組み合わせ使用されるが、適当な溶媒（例えば、水やアルコール等）に希釈して使用してもよい。

【0042】また、上記の（A）、（B）、（C）の各層は、石油樹脂、水添石油樹脂、天然ロジン類、エステル化ロジン類、テルペン系樹脂（含同水添樹脂）等を混合して、高分子可塑化効果、延伸性、表面特性、その他性質等を改良してもよい。さらに上記の層（A）にはコロナ処理、プラズマ処理等の表面処理も可能であり、上記コーティング処理とは別に、または組み合わせて用いられる。

【0043】本発明の熱収縮性多層フィルムの厚みは、通常5～80 μ m、好ましくは6～60 μ m、より好ましくは7～40 μ mである。5 μ m未満では、フィルムの腰が不足し、シール性も低下する等、包装時の作業性に問題を生じる。また、80 μ mを越えるとフィルムの腰が強くなりすぎ、収縮包装時の包装後のフィット性が悪くなる他、収縮の応答性が悪くなったり、全体の収縮が強くなりすぎて、トレーや容器が変形して仕上がりりが損なわれやすくなる。また、機械的強度等の性能が過剰となる。

【0044】本発明のフィルムの製法は、公知の数々の方法を採用しうるが、中でも一般にダブルバブル法又はチューブラー法と呼ばれる方法がよい。この方法について以下に述べると、まず、（A）、（B）、（C）各層および必要に応じて用いられるその他の層を構成する樹脂をそれぞれの押出機で熔融して、環状多層ダイで共押し出し急冷固化して、多層の延伸用原反を得て、つぎにこの原反を加熱して、配向を付与するのに適当な温度条件下で中空のバブルを形成して延伸を行い、再び冷却固化

してフィルムを得るものである。延伸温度は、一般に、フィルムの延伸開始点（バブルとして膨張開始する位置）における表面温度で通常120℃以下、好ましくは110℃以下である。ただし、延伸温度の下限は、延伸後のフィルムの寸法安定性の点から40℃がよい。また、延伸は少なくとも1方向に面積延伸倍率で3～50倍、好ましくは4～40倍で延伸し、用途により必要な熱収縮率等に応じて適宜選択される。また、必要に応じての後処理、例えば寸法安定性のためのヒートセット、他種フィルム等とのラミネーションが行われてもよい。

【0045】さらに、本発明のフィルムは、その少なくとも1つの層が架橋されていてもよく、厚み方向における架橋度がほぼ均一の場合、特定の層が主に架橋されている場合、表層から厚み方向に架橋度が漸次変化する場合、両表層が主として架橋して厚み方向に適時分布をもつ場合であってもよい。この架橋処理は、延伸製膜を行う前および／または後に、電子線（例えば、50～1000kVのエネルギーのもの）、紫外線、X線、α線、γ線等のエネルギー線により片面、両面照射、また厚み方向に架橋の分布が（例えば、片面の表層が架橋）生ずるような照射を行うか、またはパーオキサイド等

（場合により、特定層に架橋助剤、特定層に架橋遅延剤等の併用もよい）の添加後に加熱処理を行う方法、または両方法の併用等の他、公知の方法により改質処理を行ってもよく、好ましくは電子線（例えば、50～1000kVのエネルギーで透過深度を所定にコントロールして）による方法がクリーンでよい。架橋処理により、耐熱性、ヒートシール性、特に高速包装におけるシール性の向上、および延伸製膜安定性（ネッキングの抑制、厚みの均一性、延伸倍率の向上、延伸温度条件幅の拡大等）を向上させることも可能であって、必要に応じて用いられる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例にて更に詳しく説明する。実施例、比較例において使用した樹脂及び層構成は、表1～3の通りである。また、実施例、比較例における物性の測定法、評価法は下記の通りである。

(1) 原反安定製膜性の評価及び原反安定製膜可能なドラフト比の最大値(H)の測定法

安定して製膜出来るとは、原反の厚み斑が平均の厚みに対して±10%以内であることを指す。厚み斑の測定方法としては、各条件のチューブ状原反を流れ方向(MD方向)に5m採取し、ピンチして折り畳まれた延伸用原反の幅方向の中央位置において、MD方向に直線的に厚みを測定した。厚みの測定は、アンリツの連続式厚み測定機(THICKNESS TESTER KG601A)で行った。各条件におけるドラフト比(H)は下記の式に基づいて求めた。

$$H = S_o / S$$

ただし、 S_o (cm²) は使用したダイのスリット開口部断面積、 S (cm²) は延伸用原反の断面積である。また、延伸用原反の断面積(S)は下記の式に基づいて求めた。

$$S = M / (L \times \rho)$$

ただし、 M (g) は延伸用原反の重量、 L (cm) は延伸用原反の長さ、 ρ (g/cm³) は延伸用原反の平均密度(計算値)である。そして、ドラフト比が1ずつ変化するように、原反の引き取り速度を変化させて、測定用のサンプルを採取した。各サンプルの厚みを上述した方法で測定し、厚み斑が±10%以内であった最大のドラフト比を原反安定製膜性可能なドラフト比の最大値(H)とした。

【0047】(2) フィルム安定延伸製膜性の評価及びフィルム安定延伸製膜可能なドラフト比の最小値(L)の測定法

延伸製膜が安定とは、フィルムの延伸開始位置がほぼ一定でバブルの揺れがほとんどなく連続安定性が良好な状態であり、かつ出来上がったフィルムの厚み斑が±10%以内であることを指す。また、フィルムの厚み斑はダイヤルゲージを用いてフィルムの全幅(ヨコ)方向に、等間隔で最低25点、およびタテ方向に5cm間隔で最低25点、合計50点以上の厚みを測定し、まずその平均値を算出し、つぎに、最大値と最小値の差の1/2の値を、先に算出した平均値に対する百分率で表し、これに±の符号をつけて表示したものである。また各条件におけるドラフト比は、前述の(1)と同様の方法で求めた。そして、ドラフト比が1ずつ変化するように、原反の引き取り速度を変化させて、フィルム延伸用の原反を製膜した。これら原反を加熱、延伸したとき、延伸製膜が安定な状態である最小のドラフト比を原反安定製膜可能なドラフト比の最小値(L)とした。

(3) 引き裂き強度

JIS-P-8116に準じて、軽荷重引き裂き試験機(東洋精機製)を用いて測定した。値は、タテ方向とヨコ方向の引き裂き強度の平均値とした。必要十分な引き裂き強度は13g以上である。

【0048】(4) 突き刺し強度

農林規格第10条に準じて、フィルムを内寸法で125mm×125mmの木枠に固定し、その中心部に直径1.0mm、先端形状0.5mmRの針を50±5mm/分の速度で突き刺し、針が貫通するまでの最大荷重を測定し、その値を突き刺し強度とした。必要十分な突き刺し強度は400g以上である。

(5) 底シール温度範囲

内部底部に100gの金属板を貼りつけた一般市販のPP製トレー(概略寸法;タテ150mm、ヨコ115mm、高さ23mm)のタテ方向に沿って、フィルムを筒状に折り曲げ、このフィルムで両端のフィルムがダブつかずにトレー底部で約半分の面積が2枚重ねになるよう

にトレーを包み込み、続いてトレーのヨコ方向に沿って折り曲げられないで残っているフィルムの両端をダブつかないように折り曲げ、トレー底部で重ね合させた。この時、トレー底部では3枚、5枚重ねの部分ができていく。このように準備したトレーを、各温度に調整された熱板上に2秒間載せて底シールを行った。フィルムのシールされた端部を軽く引っ張って剥離しない温度を下限として、一ヶ所でもフィルムが溶融して穴が開いたり、商品性を喪失させる程度の白化が生じたり、フィルムが収縮してシールそのものが困難になるまでの温度を上限として、この下限と上限との範囲を底シール温度範囲とした。必要充分な底シール温度範囲は35℃以上である。

【0049】(6) 変形回復性

中がくりぬかれた貫通状態の外寸法が180×180mmの木枠をフィルム支持台とし、該支持台の中心部に外寸法が82×82mmの升状の木型を該支持台の各辺が平行を保たれるようにして、該支持台の下側から該支持台上面より15mm上に突き出させ、この状態でフィルムを該升状の木型に上から覆い被せ、このフィルムの端をフィルム支持台のへりに両面テープで固定した。この際、フィルムの張りは最小限で、かつタルミが生じないように注意深く固定した。ついでこの状態のままで90℃の熱風トンネルを3秒間通過させ、フィルムをシュリンクさせた。トンネル通過後、室温(約23℃)で約3分放置後にフィルム支持台から升状の木型を下側へ抜き取り、その1分後に該支持台に固定されているフィルムの表面の状態を観察した。タルミやシワまたは局所的な凹みがほとんどなく商品性に優れるものを◎、タルミやシワ、または局所的な凹みがわずかに認められるが商品性に問題のないものを○、明らかにタルミやシワ、局所的な凹みが残っており、商品性に問題のあるものを×とし、○と×の中間レベルのものを△とした。

(7) 収縮後HAZE

底シール性の評価で得た包装体のトレー上のフィルムを切り出し、ASTM-D-1003-52に準じて測定した。必要充分なHAZEは1.5%以下である。

【0050】

【実施例1～13】(1) フィルムの安定生産可能なドラフト比の範囲

フィルムの安定生産可能なドラフト比すなわち同一のダイで生産可能なフィルムの厚み比の範囲を下記の実験より求めた。その結果を表4に示す。まず、原反安定製膜可能なドラフト比の最大値(H)と層構成との関係についての実験を行った。表2に示したNo. 1～13(実施例1～13)の層構成になるように、押出機3台と環状5層ダイ(直径150mmφ、スリット間隙2.0mm)を用いて押し出した後、冷水にて急冷固化して折り幅190mmのチューブ状の延伸用原反を作成した。この際、表層(A)および内層(B)には、ジグリセリン

モノラウレート33重量%とグリセリンモノラウレート67%の混合物を、各層に対し2重量%各々含有させた。このとき、原反の引き取り速度を変化させ、安定して製膜出来るドラフト比の最大値を求めた。その結果を表4に示す。本発明の構成要件を満たす実施例1～13は全て、安定して製膜出来るドラフト比の最大値が25以上と、ドラフト比が大きくても安定して延伸用原反を製膜出来た。

【0051】次いで、フィルムを安定して延伸製膜可能なドラフト比の最小値(L)と層構成との関係についての実験を行った。同様に表2に示したNo. 1～13

(実施例1～13)の層構成になるように、押出機3台と環状5層ダイを用いて押し出した後、冷水にて急冷固化して折り幅190mm、厚み約150～300μmの各層とも均一な厚み精度のチューブ状の延伸用原反を作成した。その際、所定のドラフト比になるように、必要に応じダイ出口部の流路の間隙を調整するため金型を交換した。ついで、この原反を2対の差動ニップロール間に通し、加熱ゾーンで80℃を中心に、上下最大で約40℃の温度幅で、加熱条件を種々変更し、各条件で加熱された原反を、延伸ゾーンで内部に空気を圧入してバブルを形成させて連続延伸を行い、冷却ゾーンで18℃の冷風を吹きつけて、延伸倍率でタテ4.0倍、ヨコ4.5倍に同時二軸延伸し厚み約8～16μmのフィルムを得た。その際のフィルムの延伸製膜安定性を評価した。この評価結果を表4に示す。本発明の構成要件を満たす実施例1～13は全て、安定して延伸製膜出来るドラフト比の最小値が4とドラフト比が小さくても安定してフィルムを延伸製膜出来た。

【0052】従って実施例1～13は、原反安定製膜可能なドラフト比の最大値(H)とフィルムを安定して延伸製膜可能なドラフト比の最小値(L)の比(H)/(L)は全て6以上と大きく、同一のダイで生産可能な厚み範囲が大きいものであった。

(2) フィルム物性の評価

つぎに、得られたフィルムの物性を上述の方法で評価した。その結果を表5に示す。表2に示したNo. 1～13(実施例1～13)の層構成になるように、押出機3台と環状5層ダイを用いて押し出した後、冷水にて急冷固化して折り幅190mm、厚み約180μmの各層とも均一な厚み精度のチューブ状原反を作成した。その際のドラフト比は12である。ついで、この原反を2対の差動ニップロール間に通し、加熱ゾーンで最も安定と判断される条件に加熱したあと、延伸ゾーンで内部に空気を圧入してバブルを形成させて連続延伸を行い、冷却ゾーンで18℃の冷風を吹きつけて、延伸倍率でタテ4.0倍、ヨコ4.5倍に同時二軸延伸したのち、このフィルムをさらに2対の差動ニップロール間に通し、60℃に加熱しながら、フィルムのヨコ方向を10%収縮させながら熱固定し、厚み約11μmのフィルムを得た。

【0053】このフィルムの物性を上述の方法で評価した。その結果を表5に示す。表5より明らかなように、本発明の構成要件を満たす実施例1～13（No. 1～13）は全て、引き裂き強度は15g以上、突き刺し強度は450g以上と大きく機械的強度に優れ、底シール温度範囲は40℃以上あって底シール性にも優れており、包装体の変形回復性も良好で、収縮後のHAZEも1.3%以下と透明性に優れたフィルムであった。

【0054】

【比較例1～5】（1）フィルムの安定生産可能なドラフト比の範囲

フィルムの安定生産可能なドラフト比すなわち同一のダイで生産可能なフィルムの厚み比の範囲を下記の実験より求めた。その結果を表4に示す。まず、原反安定製膜可能なドラフト比の最大値（H）と層構成との関係についての実験を行った。

【0055】表3に示したNo. 14～18（比較例1～5）の層構成になるように、押出機3台と環状5層ダイ（直径150mmφ、スリット間隙2.0mm）を用いて押し出した後、冷水にて急冷固化して折り幅190mmのチューブ状原反を作成した。この際、表層（A）および内層（B）には、ジグリセリンモノラウレート33重量%とグリセリンモノラウレート67%の混合物を、各層に対し2重量%各々含有させた。このとき、原反の引き取り速度を変化させ、安定して製膜出来るドラフト比の最大値を求めた。その結果を表4に示す。比較例1、および比較例3～7は全て、安定して製膜出来るドラフト比の最大値が25以上と、ドラフト比が大きくても安定してフィルム原反を製膜出来た。これに対し、内層（B）に高圧法低密度ポリエチレンを含まない比較例2は、安定して製膜出来るドラフト比の最大値が12と小さいドラフト比でしか安定してフィルム原反を製膜出来なかった。

【0056】次いで、フィルムを安定して延伸製膜可能なドラフト比の最小値（L）と層構成との関係についての実験を行った。同様に表3に示したNo. 14～18（比較例1～5）の層構成になるように、押出機3台と環状5層ダイを用いて押し出した後、冷水にて急冷固化して折り幅190mm、厚み約150～300μmの各層とも均一な厚み精度のチューブ状原反を作成した。その際、所定のドラフト比になるように、必要に応じダイ出口部の流路の間隙を調整するため金型を交換した。ついで、この原反を2対の差動ニップロール間に通し、加熱ゾーンで80℃を中心に、上下最大で約40℃の温度幅で、加熱条件を種々変更し、各条件で加熱された原反を、延伸ゾーンで内部に空気を圧入してバブルを形成させて連続延伸を行い、冷却ゾーンで18℃の冷風を吹きつけて、延伸倍率でタテ4.0倍、ヨコ4.5倍に同時二軸延伸し厚み約8～16μmのフィルムを得た。その際のフィルムの延伸製膜安定性を評価した。この評価結

果を表4に示す。比較例1、5は、いずれも安定して延伸製膜出来るドラフト比の最小値が5とドラフト比が小さくても安定してフィルムを延伸製膜出来た。

【0057】これに対し、内層（B）のエチレンα-オレフィン共重合体のMFRが7と本発明の構成要件の範囲よりも大きい比較例3は、どのドラフト比でも延伸状態が不安定で、バブルの揺れが大きく、またバブルが直ぐに破裂して連続製膜出来なかった。また、出来上がったフィルムの厚み斑も±30%以上と大きいものであった。また、内層（B）のエチレンα-オレフィン共重合体の密度が0.937と本発明の構成要件の範囲よりも大きい比較例4は、どのドラフト比でも延伸状態が不安定で、バブルの揺れが大きく、また出来上がったフィルムの厚み斑も±20%程度と比較的大きいものであった。また、内層（B）に高圧法低密度ポリエチレンを含まない比較例2は、安定して延伸製膜出来るドラフト比の最小値が6と、やや大きなドラフト比でしか安定してフィルムを延伸製膜出来なかった。

【0058】従って比較例1、5は、原反安定製膜可能なドラフト比の最大値（H）とフィルムを安定して延伸製膜可能なドラフト比の最小値（L）の比（H）／

（L）は全て5以上と大きく、同一のダイで生産可能な厚み範囲が大きいものであった。これに対し、比較例3、4は延伸が不安定で実用に耐えるフィルムが得られなかった。また比較例2は（H）／（L）が2.0と小さいものであった。比較例7も（H）／（L）が3.1とやや小さいものであった。

（2）フィルム物性の評価

つぎに、得られたフィルムの物性を上述の方法で評価した。ただし、延伸が不安定で実用に耐えるフィルムが得られなかった比較例3、4および（H）／（L）が3以下の比較例2は、評価しなかった。その結果を表5に示す。

【0059】表3に示したNo. 14、18（比較例1、5）の層構成になるように、押出機3台と環状5層ダイを用いて押し出した後、冷水にて急冷固化して折り幅190mm、厚み約180μmの各層とも均一な厚み精度のチューブ状原反を作成した。その際のドラフト比は12である。ついで、この原反を2対の差動ニップロール間に通し、加熱ゾーンで最も安定と判断される条件に加熱したあと、延伸ゾーンで内部に空気を圧入してバブルを形成させて連続延伸を行い、冷却ゾーンで18℃の冷風を吹きつけて、延伸倍率でタテ4.0倍、ヨコ4.5倍に同時二軸延伸したのち、このフィルムをさらに2対の差動ニップロール間に通し、60℃に加熱しながら、フィルムのヨコ方向を10%収縮させながら熱固定し、厚み約11μmのフィルムを得た。

【0060】このフィルムの物性を上述の方法で評価した。その結果を表5に示す。評価したフィルムは全て収縮後のHAZEが1.5%以下と透明性には優れたフィ

ルムであった。しかし、内層(B)の高圧法低密度ポリエチレンの含有量が30%と大きい比較例1(No. 14)は、引き裂き強度が6g、突き刺し強度が310gと小さく機械的強度が不十分で、包装体の変形回復性も劣ったフィルムであった。また、表層(A)のエチレン α -オレフィン共重合体の融点が124℃と本発明の構*

* 成要件の範囲よりも高く、更に密度が0.917と本発明の構成要件の好ましい範囲よりも大きい比較例5(No. 18)は、底シール温度範囲が15℃と底シール性に劣ったフィルムであった。

【0061】

【表1】

略号	樹脂の名称	密度 g/cm ³	MFR g/10分	融点 ℃	備考
EVA	エチレン-酢酸ビニル共重合体	0.935	2.2	90	酢酸ビニル含有量=15重量%
EEA	エチレン-アクリル酸エチル共重合体	0.93	4	98	アクリル酸エチル含有量=7重量%
EAA	エチレン-アクリル酸共重合体	0.932	2.5	98	アクリル酸含有量=6.5重量%
VL1	エチレン α -オレフィン共重合体	0.895	1.6	93	コモノマー=オクテン-1 シングルサイト触媒で重合された分子量分布の狭いもの
VL2	エチレン α -オレフィン共重合体	0.902	3.0	99	コモノマー=オクテン-1 シングルサイト触媒で重合された分子量分布の狭いもの
LL1	エチレン α -オレフィン共重合体	0.912	0.8	114	コモノマー=ヘキセン-1
LL2	エチレン α -オレフィン共重合体	0.912	7	114	コモノマー=ヘキセン-1
LL3	エチレン α -オレフィン共重合体	0.917	0.7	124	コモノマー=ヘキセン-1
LL4	エチレン α -オレフィン共重合体	0.937	2	125	コモノマー=ヘキセン-1
LD1	高圧法ポリエチレン	0.917	0.3	108	
LD2	高圧法ポリエチレン	0.924	2	116	
RPP	ポリプロピレン系樹脂	0.90	1.8	140	エチレンをコモノマーとするランダム共重合体
HPP	ポリプロピレン系樹脂	0.90	1.8	162	ホモポリマー
PB1	ポリブテン-1系樹脂	0.90	2.0	86	プロピレンをコモノマーとする共重合体 DSCによる100℃以上の融解熱量=10J/g
EPB	三元共重合体	0.90	4.5	132	プロピレン、エチレン、ブテン-1の共重合体 DSCによる100℃以上の融解熱量=51J/g
AP	混合樹脂	0.879	14	140	低分子量ポリブテン樹脂とポリプロピレン系樹脂の混合 DSCによる100℃以上の融解熱量=40J/g

【0062】

【表2】

(厚み比率)	表層(A) %	内層(B) %	内層(C) %	内層(B) %	表層(A) %
No. 1 (実施例1)	EVA 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	EVA 10
No. 2 (実施例2)	EVA 10	LL1: 80% LD1: 20% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 80% LD1: 20% 25	EVA 10
No. 3 (実施例3)	EVA 10	LL3: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL3: 90% LD1: 10% 25	EVA 10
No. 4 (実施例4)	EVA 10	LL1: 90% LD2: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD2: 10% 25	EVA 10
No. 5 (実施例5)	EEA 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	EEA 10
No. 6 (実施例6)	EAA 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	EAA 10
No. 7 (実施例7)	VL1 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	VL1 10
No. 8 (実施例8)	VL2 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	VL2 10
No. 9 (実施例9)	EVA 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	HPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	EVA 10
No. 10 (実施例10)	EVA 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% EPB: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	EVA 10
No. 11 (実施例11)	EVA 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% AP: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	EVA 10
No. 12 (実施例12)	EVA 10	RW1 *1 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	RW1 25	EVA 10
No. 13 (実施例13)	EVA 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RW2 *2 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	EVA 10

*1 RW1: 実施例1の延伸前フィルム原反を細片化して45mmφ押出機を通してリサイクルペレットを作製した。このペレットを40重量%使用し、残りをLD1とLL1の未処理原料として、最終的な樹脂組成が以下になるように配合した。

LL1=65重量%、LD1=10重量%、EVA=10重量%
RPP=10.5重量%、PB1=4.5重量%

*2 RW2: 上記RW1と同じリサイクルペレットを20重量%使用し、これにRPPとPB1の未処理原料混合物を70:30の混合比で80重量%配合し、最終的な樹脂組成が以下になるように配合した。

RPP=59.6重量%、PB1=25.5重量%、EVA=4.2重量%
LL1=9.6重量%、LD1=1.1重量%

【0063】

30 【表3】

(厚み比率)	表層(A) %	内層(B) %	内層(C) %	内層(B) %	表層(A) %
No. 14 (比較例1)	EVA 10	LL1: 70% LD1: 30% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 70% LD1: 30% 25	EVA 10
No. 15 (比較例2)	EVA 10	LL1 (100%) 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1 (100%) 25	EVA 10
No. 16 (比較例3)	EVA 10	LL2: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL2: 90% LD1: 10% 25	EVA 10
No. 17 (比較例4)	EVA 10	LL4: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL4: 90% LD1: 10% 25	EVA 10
No. 18 (比較例5)	LL3 10	LL1: 90% LD1: 10% 25	RPP: 70% PB1: 30% 30	LL1: 90% LD1: 10% 25	LL3 10

【0064】

50 【表4】

	原反安定製造可能な 最大ドラフト比(H)	フィルム安定延伸製膜可能な 最小ドラフト比(L)	(H)/(L)
実施例1 (No. 1)	26	4	6.5
実施例2 (No. 2)	27	4	6.75
実施例3 (No. 3)	26	4	6.5
実施例4 (No. 4)	25	4	6.25
実施例5 (No. 5)	26	4	6.5
実施例6 (No. 6)	26	4	6.5
実施例7 (No. 7)	26	4	6.5
実施例8 (No. 8)	26	4	6.5
実施例9 (No. 9)	26	4	6.5
実施例10 (No. 10)	26	4	6.5
実施例11 (No. 11)	26	4	6.5
実施例12 (No. 12)	25	4	6.25
実施例13 (No. 13)	27	4	6.75
比較例1 (No. 14)	27	4	6.75
比較例2 (No. 15)	12	6	2.0
比較例3 (No. 16)	25	× (延伸できず)	—
比較例4 (No. 17)	25	× (延伸不安定)	—
比較例5 (No. 18)	26	4	6.5

【0065】

* * 【表5】

	フィルム厚み μ	引き裂き強度 g	突き刺し強度 g	底シール温度範囲 ℃	変形回復性	収縮後HAZE %
実施例1 (No. 1)	11.0	22	490	45	◎	1.0
実施例2 (No. 2)	10.9	15	450	45	○	1.1
実施例3 (No. 3)	11.0	16	470	45	◎	1.1
実施例4 (No. 4)	11.1	20	480	45	◎	1.1
実施例5 (No. 5)	11.1	19	470	40	◎	1.2
実施例6 (No. 6)	11.2	20	480	40	◎	1.2
実施例7 (No. 7)	11.0	20	470	45	◎	1.0
実施例8 (No. 8)	11.0	22	490	40	◎	1.1
実施例9 (No. 9)	10.9	20	470	50	◎	1.1
実施例10 (No. 10)	10.8	21	480	45	◎	1.2
実施例11 (No. 11)	10.8	21	470	45	◎	1.0
実施例12 (No. 12)	11.0	15	460	45	◎	1.3
実施例13 (No. 13)	11.0	22	490	40	◎	1.2
比較例1 (No. 14)	11.3	6	310	40	△	1.4
比較例5 (No. 18)	10.9	24	510	15	◎	1.5

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】本発明は上述の構成を有することによつて、特開平 8 - 8 0 5 6 5 号公報の熱収縮包装用フィルム*

* ムが有する優れた性能を維持しつつ、同一のダイで生産できる厚みの範囲の広い優れた多層フィルムを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 9:00

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成17年10月13日(2005.10.13)

【公開番号】特開平11-348205
 【公開日】平成11年12月21日(1999.12.21)
 【出願番号】特願平10-160611
 【国際特許分類第7版】

B 3 2 B 27/32
 B 3 2 B 7/02
 B 3 2 B 27/28
 B 6 5 D 65/40
 // B 2 9 C 61/06
 B 2 9 K 23:00
 B 2 9 L 9:00

【F I】

B 3 2 B 27/32 1 0 3
 B 3 2 B 7/02 1 0 6
 B 3 2 B 27/28 1 0 1
 B 6 5 D 65/40 C
 B 2 9 C 61/06
 B 2 9 K 23:00
 B 2 9 L 9:00

【手続補正書】
 【提出日】平成17年6月7日(2005.6.7)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項1
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【請求項1】

120℃以下の融点を有するポリオレフィン系樹脂の表層(A)と、内層としてエチレン α -オレフィン共重合体層(B)、及びポリプロピレン系樹脂層(C)をそれぞれ少なくとも1層有する、少なくとも4層からなる多層フィルムにおいて、該層(B)がエチレン α -オレフィン共重合体と高圧法低密度ポリエチレンを混合したものであり、該エチレン α -オレフィン共重合体は密度が0.860~0.935 g/cm³であって、190℃、荷重2.16 kgfにおけるメルトフローレートが0.2~5.0 g/10分であり、該高圧法低密度ポリエチレンは190℃、荷重2.16 kgfにおけるメルトフローレートが0.1~5.0 g/10分であり、かつ該エチレン α -オレフィン共重合体と該高圧法低密度ポリエチレンとの混合重量比が75:25~95:5であることを特徴とする多層シュリンクフィルム。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0014
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討した結果、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は下記の通りである。

1) 120℃以下の融点を有するポリオレフィン系樹脂の表層(A)と、内層としてエチレン α -オレフィン共重合体層(B)、及びポリプロピレン系樹脂層(C)をそれぞれ少なくとも1層有する、少なくとも4層からなる多層フィルムにおいて、該層(B)がエチレン α -オレフィン共重合体と高圧法低密度ポリエチレンを混合したものであり、該エチレン α -オレフィン共重合体は密度が0.860~0.935 g/cm³であって、190℃、荷重2.16 kgfにおけるメルトフローレートが0.2~5.0 g/10分であり、該高圧法低密度ポリエチレンは190℃、荷重2.16 kgfにおけるメルトフローレートが0.1~5.0 g/10分であり、かつ該エチレン α -オレフィン共重合体と該高圧法低密度ポリエチレンとの混合重量比が75:25~95:5であることを特徴とする多層シュリンクフィルム。